

## Cold crystallization of Schiff-base nickel(II) complexes

著者	岩瀬 勝則
内容記述	この博士論文は内容の要約のみの公開（または一部非公開）になっています
発行年	2015
その他のタイトル	シッフ塩基ニッケル錯体の冷結晶化に関する研究
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2014
報告番号	12102甲7233第号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/00132029">http://hdl.handle.net/2241/00132029</a>

専攻名 ナノサイエンス・  
ナノテクノロジー専攻  
学籍番号 201230099  
学生氏名 岩瀬 勝則  
学位名 博士 (理学)  
指導教員 齋藤 一弥

博士論文題目 Cold crystallization of Schiff-base nickel(II) complexes  
(シッフ塩基ニッケル錯体の冷結晶化に関する研究)

## Chapter 1 General Introduction

## Chapter 2 Experimental

## Chapter 3 Cold Crystallization of Schiff-Base Nickel(II) Complexes Derived from Three Toluidine Isomers

(N 末端構造が、冷結晶化現象に与える影響)

## Chapter 4 Structural Isomerization and Cold Crystallization of IP complex

(配位構造変化が、冷結晶化現象に与える影響)

## Chapter 5 Summary

## Chapter 1 General Introduction

### 1.1 背景

人間社会と自動車産業の共生を考える上で、自動車から環境中に排出される熱の管理は重要な問題である。現状では燃料のエネルギーのうち約半分が熱として排出されているが、この割合を減らして燃費を向上させることは、化石資源消費量の目安である CO<sub>2</sub> 排出量の削減に直結する。自動車では、エンジンや触媒の暖気、即効の暖房など始動直後には熱が不足する一方で、定常時には熱が余るという状況にある。そのため、熱が余る定常時に蓄熱し、その熱を始動時に放熱して不足熱を補う材料、すなわち時間的なずれを解消する蓄熱材料が強く望まれている。図 1 に自動車用蓄熱材に求められる熱挙動を模式的に示した。始動・走行（定常）・停車という 3 状態において、蓄熱材料には、それぞれ放熱、蓄熱、熱保持という“放熱の制御”が求められる、図中の 2 サイクル目以降を繰り返すことが求められる。理想的な蓄熱材料を用いると、自動車の燃費を最大 15%程度改善できることになり、その効果は CO<sub>2</sub> 削減量（世界）として 0.29 億トン/年となる。これは日本の総排出量（2011 年：13.8 億トン）の約 2%に相当する。

### 1.2 既往の研究と新たな着想

図 1 下の熱挙動を得るために、これまでに表 1 に示す材料・

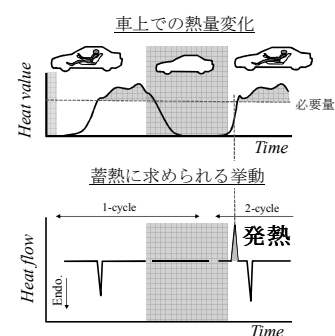


図1 蓄熱に望まれる熱挙動。

表1 既往の研究。

方式	保温	材料	作動温度	蓄熱密度	課題
1	あり	顕熱材	50℃～	小	・高蓄熱密度 ・システムの小型化
2		潜熱材 (固液相変化)	RT～ 300℃	中	
3	なし	潜熱材 (過冷却液体)	RT～ 300℃	中	・安定性向上 ・高蓄熱密度
4		化学熱材 (CaO+水)	400℃～	大	

システムが検討されている。しかしこれらの材料・システムでは、装置容積や安定性等に課題があり、仕様を満足する材料・システムはない。

筆者は、自動車への適応可能な材料として、方式3に、ガラス化による安定性向上と化学熱の機能を加えた新たな蓄熱材料の着想を得た。ベース材料として、高蓄熱密度が期待でき、かつガラス化の報告[1]がある Schiff 塩基錯体に着目した。

### 1.3 本研究の目的

新たな材料の実現には、放熱の制御と高蓄熱密度の2課題を達成することが必要である。とくに、熱利用のタイムラグの制御を可能にする放熱の制御が、蓄熱材料の実用化には最重要課題である。ガラス化を示す Schiff 塩基錯体については、再加熱時の発熱（冷結晶化現象）と配位面の構造変化（平面－四面体）の二つの現象が報告されている[1]が、冷結晶化現象の詳細な機構については検討されていない。そこで本研究の目的を、材料設計指針の導出のための冷結晶化機構の解明とした。

## Chapter 2 Experimental

本研究では、Bis[1-R-iminomethylnaphthalen-2-olato]nickel(II)を基本骨格とする錯体を用い、R に tolyl 基 もしくは isopropyl 基を持つ4種の錯体（以下、OT, MT, PT および IP と呼称）を合成した（図2）。冷結晶化現象の確認は、市販の DSC (Mettler Toledo, DSC-1) を用いて、走査速度  $15.0\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ,  $0\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  の条件で、昇降温の繰返し測定により行った。なお熱異常時の結晶状態については XRD-DSC 同時分析 (Rigaku, SmartLab) で確認した。初期結晶および冷結晶の粉末 X 線回折および単結晶 X 線構造解析は、それぞれ SmartLab

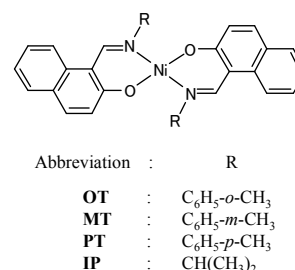


図2 実験に用いた金属錯体。

(Rigaku), R-AXIS RAPI 等により実験を行った。IP の配位構造変化については、FTIR (Thermo Fisher Scientific Inc., AVATAR360)- DSC (Seiko, DSC200) 同時測定により確認した。また得られた結晶中の分子構造を用いて、量子化学計算 (Gaussian09, 基底関数: B3LYP/6-311G\*\*) によりエネルギーの構造依存性の検討および振動計算を行った。

## Chapter 3 Cold Crystallization of Schiff-Base Nickel(II) Complexes Derived from Three Toluidine Isomers

本章では、3種の tolyl 基をもつ錯体を対象として、分子内の構造、特に N 末端構造と冷結晶化の発現の観点から機構解明を試みた。

### 3.1 吸発熱挙動

合成した3種錯体の再加熱時の DSC 結果を図3に示す。冷却時に結晶化しなかった OT と MT は、室温ではガラス状態に固化し、安定な状態となった。加熱するとそれぞれ  $112.8\text{ }^{\circ}\text{C}$  と  $92.3\text{ }^{\circ}\text{C}$  および  $147.8\text{ }^{\circ}\text{C}$  でガラス転移による階段状の熱異常を示して過冷却液体になった後、 $169.6\text{ }^{\circ}\text{C}$  および  $182.6\text{ }^{\circ}\text{C}$  で冷結晶化挙動を示した。なお2サイクル目以降は加熱時の冷結晶化・融解、冷却時の液体からのガラス転移を繰り返すことを確認した。

### 3.2 3種の錯体の結晶化への活性化エネルギー

冷結晶化を示す OT と MT は、冷却過程で結晶化しないことからその活性化エネルギー ( $E_a$ ) が、PT よりも大きいことが予想される。ここでは Kissinger

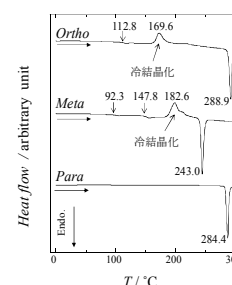


図3 3種金属錯体の DSC カーブ。

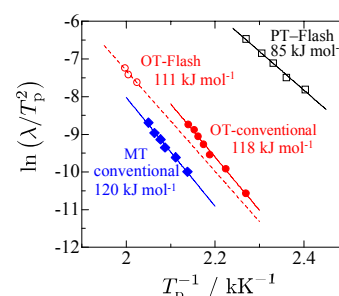


図4 3種錯体の活性化エネルギー。

の式(1)を用いて  $E_a$  を評価した。この式は DSC における加熱走査速度と結晶化時のピーク温度から  $E_a$  を求める手法である。なお市販 DSC による冷却過程での PT の  $E_a$  の評価は、試料温度の不均一性に問題があるので、超高速 DSC (Mettler Toledo, Flash-DSC) を用いた強制冷却 ( $6000\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) によるガラス化後の加熱過程での結晶化を対象とした。

$$\frac{d \ln(\lambda/T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R} \quad (1)$$

図 4 に 3 種の錯体の  $\ln(\lambda/T_p^2)$  対  $(1/T_p)$  プロットを示す。OT において、DSC タイプの違いによる  $E_a$  値がほぼ同じであることから、冷却環境はほぼ同じと判断できる。冷結晶化を発現した OT と MT の  $E_a$  は PT のそれよりも大きかった。このことから冷結晶化を示す錯体は、結晶化し難い傾向を持つことが確認できた。

### 3.3 冷結晶化現象の構造化学的考察

冷結晶化発現時の結晶状態、およびそれと初期結晶との相違を把握するために、3 種錯体の単結晶 X 線構造解析を行った。解析に用いた単結晶は、熱分析に供した溶媒から再結晶して得た粉末サンプル、および融液が凝固した結晶バルクサンプルから採取した。これらの結晶多形が冷結晶化前後に対応することは XRD-DSC 同時分析により確認した。構造解析の結果、OT では初期結晶 3 種、中間 1 種および冷結晶 1 種の 5 種の結晶多形が確認された。MT と PT ではそれぞれ単一の結晶形が確認された。 $R$  値が 0.1 以下の対称中心上の分子の構造 (OT, 4 種 (OT-c は除いた); MT, 2 種; PT, 2 種) について考察 (図 5) する。

分子内の構造変化を確認するために、分子内の三つの面 (フェニル基面, ナフタレン面および配位面) に着目し、それぞれの面がなす角度を求めた。その結果を図 6 に示す。冷結晶化現象を経て得られた結晶である OT-e は、パッキング構造および分子内角度から、初期結晶相である OT-b とほぼ同じと考えられる。パッキング構造が大きく変化していた OT-a/OT-e(b) と MT-a/MT-b 間では、冷結晶化を経過することでそれぞれの成す角度すべてにおいて  $5\sim 10^{\circ}$  の変化が起きていた。一方で、パッキングの変化がほとんど無かった PT-a/PT-b 間では大きな角度の変化は確認できなかった ( $2^{\circ}$  以下)。これら結果から、容易にガラス化し冷結晶現象を発現する分子では、初期の分子構造から柔軟に変化したと考えることができる。結晶化現象は、準安定な液体状態から分子が規則的に並ぶことで安定な固体状態になる現象である。分子自体が変形しやすい性質を持つことは、結晶化の妨げになり活性化エネルギーを高めることとなる。したがって過冷却液体やガラス状態を経た冷結晶化の発現には、分子の持つ柔軟性が重要なことが強く示唆された。

### 3.4 量子化学計算による分子の変形性評価

OT と MT の分子構造が柔軟に変化することにより過冷却状態を経て冷結晶化することが示唆されたことから、これら 2 種の錯体において、分子エネルギーの極小がかなり浅い領域があることが予想された。そこで最も変形が容易と思われる P2-P3 角度を変えたときのエネルギー計算を行った。計算に際しては、OT-e (b), MT-b および PT-b の座標を用いて C8-N1-C1-C2 (図 6 上) の二面角を  $20^{\circ}$  毎に  $25^{\circ}\sim 385^{\circ}$  で変化させ、その上で H 最適化を実施した。図 7 に結晶中の分子構造を基準にした計算結果を示す。冷結晶挙動を発

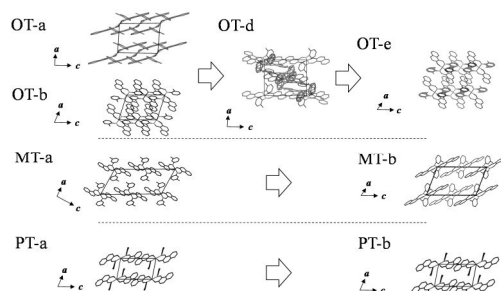


図 5 3 種の錯体の結晶構造 (b 軸投影)  
左は溶媒から、それ以外は融液から得られた結晶。

Form	Angle / $^{\circ}$		
	P1-P2	P1-P3	P2-P3
OT-a	24.1	73.7	49.7
OT-b	15.2	79.2	63.7
OT-d(sym)	15.9	79.4	63.6
OT-e	16.3	81.8	65.7
MT-a	18.1	71.2	56.6
MT-b	14.7	81.5	66.9
PT-a	23.0	71.5	48.9
PT-b	21.8	71.2	50.0

図 6 分子内の角度。

現した OT と MT では、それぞれ  $100^{\circ}\sim 115^{\circ}$  と  $265^{\circ}\sim 280^{\circ}$  および  $85^{\circ}\sim 115^{\circ}$  と  $265^{\circ}\sim 395^{\circ}$  の間でほぼ平坦 ( $\Delta E = \sim 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) であった。ポテンシャルの底に平坦部を有することは、分子が容易に変形することを意味し、構造化学的な考察と整合した。しかしながら冷結晶が見られなかった PT においても同様な平坦部が確認され、本結果を考慮すると冷結晶化が期待された。一方で、図 7 では  $\phi$  の  $0^{\circ}$  と  $180^{\circ}$  付近にエネルギー障壁があり、3 錯体で差がみられた。その高さは PT が最も低く、冷結晶化を示した OT, MT では大きな値であった。このエネルギー障壁の高さは、R 基の望ましくない角度から望ましい角度への戻り易さといえる。したがって、冷結晶化現象の発現には、分子の柔軟性が深く関係していると結論できる。

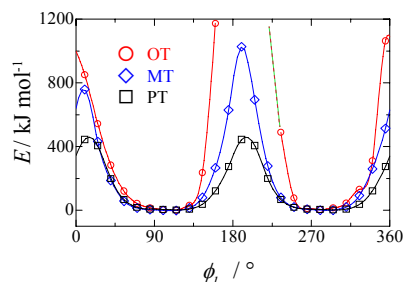


図 7 分子の安定性評価。

## Chapter 4 Structural Isomerization and Cold Crystallization of IP complex

Wang ら[1] は、IP の色調や磁気測定により、配位面が正方形 (green form: g) から四面体 (brown form: b) に変化することを予測している。本章では、IP の分子構造の直接決定とそれらの変化が冷結晶化現象に与える影響を検討した。

### 4.1 熱挙動

緑色結晶 ( $G_{\text{init}}$ ) を初期結晶とした際の熱挙動を図 8 に示す。これらの熱挙動は、Wang らが報告した熱挙動と一致した。すなわち初期結晶の融解 (A) を経て、茶色結晶 (Bn) への構造変化 (B) が起こった。冷却時には結晶化することなくガラス転移温度 (D) でガラス状態になった。続く加熱過程では、ガラスの緩和 (E) の後、冷結晶化 (F) した。なお B での構造変化を起こり易くするために事前に熱処理 ( $180^{\circ}\text{C}$  において 90 min) を行った。

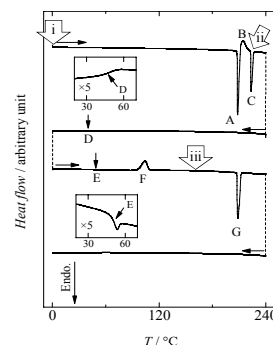
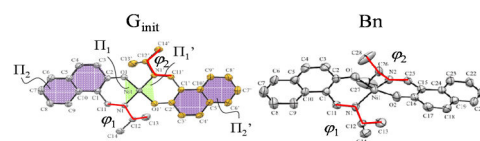


図 8 IP 体の DSC カーブ。

### 4.2 配位構造変化と冷結晶化現象における構造化学的考察

図 8 中の i ~ iii の温度で結晶を採取し構造解析を行った。それぞれ一種の結晶形が確認された。i, ii および iii で採取した結晶を  $G_{\text{init}}$ , Bn および  $G_{\text{cc}}$  とする。3.3 と同様に、配位面 ( $\text{N-Ni-O}$ ) およびナフタレン面を  $\Pi_1$  および  $\Pi_2$  とし、二面角  $\phi_1$  および  $\phi_2$  を定義した。図 9 に 3 結晶の分子内角度の比較を示す。本結果より、 $G_{\text{init}}$  と  $G_{\text{cc}}$  は同じ結晶相と見なされる。 $G_{\text{init}}$  および Bn 結晶中の分子の配位面は  $0^{\circ}$  および  $87^{\circ}$  であるので、平面正方形 (g) および擬四面体 (b) であることを直接確認した。これらの結果は Wang らの構造予測のそれと一致した。また g から b への配位構造変化にともなって、isopropyl 基が回転していた。



	angle-1 / ° $\Pi_1-\Pi_1'$	angle-2 / ° $\Pi_1-\Pi_2$	dihedral angle / ° $\phi_1 / ^{\circ}$ $\phi_2 / ^{\circ}$	
$G_{\text{init}}$	0.0	26.47	9.5	114.7
$G_{\text{cc}}$	0.0	26.53	10.0	114.3
Bn	87.0	12.87	-88.3	-125.6

$\phi_1 / \phi_2$  are  $(\text{C11-Ni-C12-C14}) / (\text{C11'-Ni'-C12'-C13'})$  in  $G_{\text{init}}$  and  $G_{\text{cc}}$  and  $(\text{C11-Ni-C12-C14}) / (\text{C25-N2-C26-C28})$  in Bn.

図 9 分子内の角度。

### 4.3 結晶化に伴う活性化エネルギー ( $E_a$ ) と分子の安定性評価

3.2, 3.4 と同様に IP の結晶化に伴う活性化エネルギーと量子化学計算による分子の安定性評価を行った。IP の結晶化に伴う活性化エネルギーは  $83 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、PT と同等な値であった。このことから IP は、冷却時での結晶化が期待された。一方、分子の安定性評価の結果を図 10 に示す。ポテンシャルカーブの平坦部およびエネルギー障壁の高さに目を向けると、g 分子は冷結晶化の発現が期待されたが、b 分子では冷却時の結晶化が期待された。したがって、b 分子が冷却過程で結晶化しなかったことが、冷

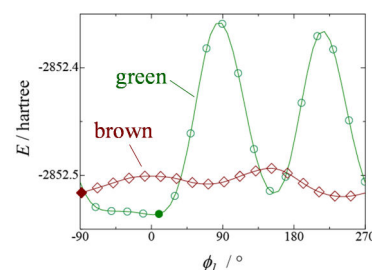


図 10 g と b 分子の安定性評価



結晶化の発現に関係すると推察された。

#### 4.4 分子の配位構造と冷結晶化プロセス

冷却過程での **b** 分子の挙動が、冷結晶化の機構解明に重要であることが示唆された。冷却過程では液体およびガラス状態を経ることから FTIR-DSC を用いた解析を試みた。常温における  $G_{\text{init}}$  相および Bn 相の FT-IR スペクトル ( $1600 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) を図 11 に示す。  $G_{\text{init}}$  相中の **g** 分子では  $1542 \text{ cm}^{-1}$  に、 Bn 相中の **b** 分子では  $1578 \text{ cm}^{-1}$  と  $1535 \text{ cm}^{-1}$  において特徴的なピークを確認することができた。次にこれらを用いて Bn 融解後の冷却過程から、続く加熱過程での冷結晶化までの配位構造を調べた (図 12)。

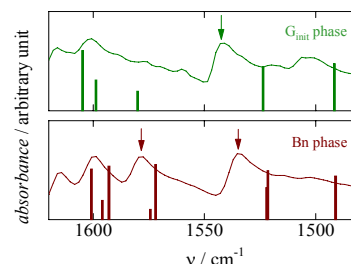


図 11 FTIR スペクトル

Bn の融解後の液体中では、**g** と **b** に帰属するバンドが共存することから、両分子の混合状態であることが分かる。一般に結晶化の際に異物がある場合、それを排除しながら結晶化するため、結晶化の進行が緩慢になる。そのため結晶化速度よりも冷却速度が大きくなると結晶化できない。また冷却過程での温度低下に伴い、**b** に帰属するバンドが **g** のそれに対し相対的に弱くなった。このことから、融液中の **b** 分子は温度低下と共に **g** 分子へと変化した (配位構造変化) と考えられる。したがって冷却過程での **b** 分子の結晶化阻害には、融液中における **b** 分子と **g** 分子の共存、と **b** から **g** への配位構造変化が必要であり、これら両因子の影響により起こったと考えられる。続く加熱過程での IR スペクトルは  $T_g$  までは変わらなかった。冷結晶化後の  $G_{\text{cc}}$  相の IR スペクトルは、 $G_{\text{init}}$  相のそれとほぼ一致していた。IP の冷結晶化現象は、**g** 分子と **b** 分子の混合状態から **g** 分子からなる結晶が生成する選択的なプロセスと言える。

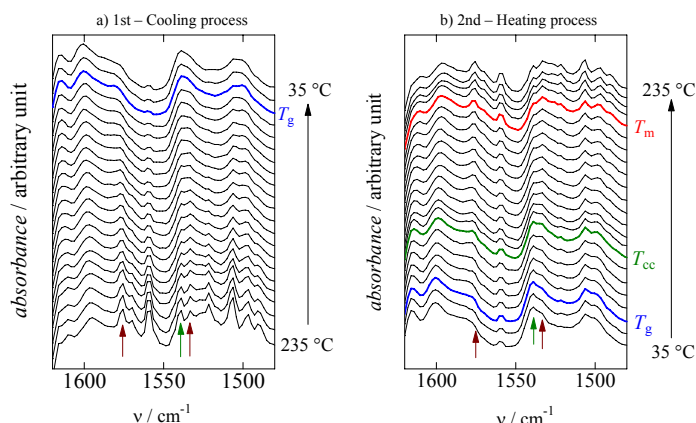


図 12 a) 1<sup>st</sup>-冷却過程, b) 2<sup>nd</sup>-加熱過程における FTIR スペクトル

#### Chapter 5 Summary

新たな蓄熱手法として、ガラス化と冷結晶化

を活用したプロトコルを提案した。それを実現する材料を創出するため、シッフ塩基ニッケル錯体をモデル材料とし、冷結晶化現象の機構解明を試みた。検討に当たっては、錯体分子の「動き」に着目し、熱分析、X線構造解析、FTIR および量子化学計算を行った。その結果、冷結晶化の発現には、冷却時の結晶化を妨げることが必要であることが分かった。その方策として、一つは分子の持つ柔軟性を高め、結晶化に伴う活性化エネルギーを大きくすること、二つ目には混合状態を作ることが挙げられる。プロトコルを実現した蓄熱材料により、断熱材が不要になり、小型化・低コストへの貢献が期待される。

参考文献[1] : Q. Wang, A. Takeuchi, Y. Yamamura, K. Saito, W. Mori & M. Sorai, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 11039.

発表論文 :

1) Iwase, K.; Houjou, H.; Yamamura, Y.; & Saito, K., *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1040.

2) Iwase, K.; Nagano, Y.; Yoshikawa, I.; Houjou, H.; Yamamura, Y.; & Saito, K. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 27664.